Ueber die Einwirkung von Alkylsulfonsäurechloriden auf Orthoderivate der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät zu Basel

vorgelegt von

Richard Brüggemann.

Leipzig-R.
Druck von Oswald Schmidt
1893.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet

vom

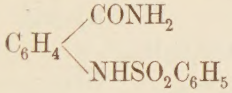
Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

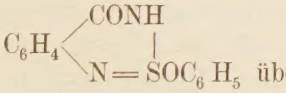
https://archive.org/details/IA41543921_0126

Ueber die Einwirkung von Alkylsulfonsäurechloriden auf Orthoderivate der aromatischen Reihe.

In seiner Arbeit über die Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf o-Amidobenzamid hat Franke gezeigt, dass das Benzolsulfon-o-Amidobenzamid

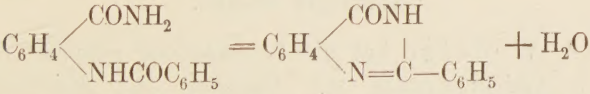


durch Phosphorpentachlorid in das Anhydrid



übergeht.

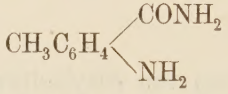
Das Benzolsulfon-o-Amidobenzamid verhält sich also ganz ähnlich wie die Derivate des o-Amidobenzamids, in welchen ein Wasserstoffatom des Amids durch ein Carbonsäureradical vertreten ist, und welche, wie zahlreiche Versuche zeigen, leicht unter Wasserabspaltung in Anhydride übergehen, z. B.



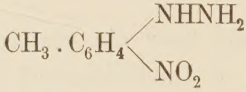
Benzoyl-o-Amidobenzamid Anhydrobenzoyl-o-Amidobenzamid.

Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, weitere Analogien zwischen Sulfon und Carbonsäure-Verbindungen aufzufinden.

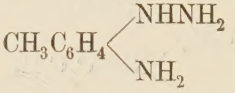
Es wurden zunächst solche Körper untersucht, welche im Stande sind, nach Einführung eines Sulfonsäureradicals unter Wasserabspaltung analog dem Frankeschen Körper sechsgliedrige Ringe zu bilden, und dazu das Homo-o-Amidobenzamid



und das o-Nitro-p-Tolylhydrazin



gewählt, welch' letzteres in o-Amidotolylhydrazin



übergeführt werden sollte.

Dann wurde die Untersuchung auf aromatische o-Diamine und o-Amidophenole ausgedehnt, um festzustellen, ob den zuerst von Hübner und Hobrecker resp. von Ladenburg dargestellten Anhydroverbindungen analoge schwefelhaltige Derivate entsprechen.

Versuche zur Darstellung von Anhydriden mit sechsgliedrigen Ringen.

A. Weddige hat die Beobachtung gemacht, dass das o-Amidobenzamid mit Ameisen- oder Essigsäureanhydrid ganz ähnlich reagirt, wie das o-Phenylendiamin, dass es nämlich ganz ebenso wie das letztere zuerst in ein formylirtes resp. ein acetylirtes Derivat übergeht, welches beim Erhitzen 1 Mol. Wasser verliert, unter Bildung einer Anhydroverbindung.

Von Franke wurde ein Anhydroproduct des Benzolsulfon-Anthranilamids erhalten.

Um nun zu konstatiren, ob die letztere Reaction eine allgemeine sei, habe ich das nächst höhere Homologe des Anthranilamids, das Homoanthranilamid, einer analogen Untersuchung unterworfen.

Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Homoanthranilamid

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ CONH_2 & 3\\ NH_2 & 4\end{cases}$$

Das o-Amido-p-Toluylamid wurde vermittelst der Sandmeier'schen Reaction aus m-Nitro-p-Toluidin (Journ. 40. S. 4—10) dargestellt.

Die Einwirkung von Benzolsulfonchlorid erfolgt sehr langsam und musste durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden.

Das Reactionsproduct wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohohl gereinigt.

Benzolsulfon-Homoanthranilamid

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ CONH_2\\ NHSO_2C_6H_5\end{cases}$$

krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 204—205° C. schmelzen. Durch Kochen mit Wasser, aus dem man es auch umkrystallisiren kann, wie die Analyse zeigte, keine Anhydridbildung eingetreten. Auch konnte ich feststellen, dass die Verbindung durch Kochen mit Alkalien ebensowenig wie die von Franke dargestellte in ein Anhydroproduct übergeht. Die Substanz wird vielmehr

allmälig in ihre Componenten zerlegt. Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 110° C. wurde Ammoniak abgespalten.

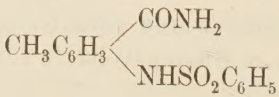
Analyse des Benzolsulfonhomo-anthranilamids.

1. 0,1028 Gr. Substanz gaben 0,2188 Gr. Kohlensäure und 0,051 Gr. Wasser, entsprechend 57,92% C und 5,15% H.

2. 0,1575 Gr. Substanz ergaben bei 14° C. und 757 Millim. Druck 13 cbcm. Stickstoff = 9,74% N.

3. 0,22 Gr. Substauz gaben 0,1758 Gr. schwefelsaures Barium = 11,13% S.

Berechnet auf: Gefunden:



			1.	2.	3.	4.
C_{14}	168	= 57,93%	57,92	—	—	—
H_{14}	14	= 4,79 „	5,15	—	—	—
N_2	48	= 9,65 „	—	9,74	—	—
S_1	32	= 11,03 „	—	—	11,13	—
O_3	48	= 16,55 „	—	—	—	—
	290	= 99,95%				

Salze des Benzolsulfon-m-Amido-p-Toluylamids.

Das Kaliumsalz wurde durch Vermischen molekularer Mengen alkoholischen Kalis und in Alkohol gelösten Benzolsulfon-Homoanthranilamids dargestellt. Es fällt sofort in weissen seiden-glänzenden Nadeln aus. In Wasser ist es leicht löslich. Die wässerige Lösung gibt mit Salzlösungen von Schwermetallen Niederschläge.

Z. B. mit Quecksilberchlorid einen weissen unlöslichen, mit Zinnchlorür einen weissen krystallinischen in viel heissem Wasser löslichen Niederschlag.

Mit Kupfersulfat entsteht ein blaugrüner, unlöslicher Niederschlag. Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher auch in heissem Wasser unlöslich ist und sich als feines Pulver am Boden des Gefässes absetzt.

Analyse des Silbersalzes.

0,151 Gr. des bei 100—105° C. getrockneten Salzes gaben 0,0412 Gr. metallisches Silber, entsprechend 27,28% Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C_6H_3\begin{matrix}NAgSO_2C_6H_5\\CONH\end{matrix}$	
Ag = 27,02%	27,28%

Darstellung des Anhydro-Benzolsulfon-m-Amido-p-Toluylamids.

Wie schon erwähnt, war durch Kochen des Sulfonamids mit Wasser keine Anhydrid-Bildung eingetreten. Erhitzt man den Körper für sich auf 220°, so tritt lebhafte Gasentwickelung ein. Nach dem Erkalten kann man das Product direct in Alkohol lösen und durch Einengen einen gelben Körper gewinnen, welcher jedoch auch nach mehrfachem Umkrystallisiren keinen constanten Schmelzpunkt zeigte. Er ist in allen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich.

Derselbe Körper wurde beim Erhitzen mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf 175° erhalten. Werden genau molekulare Mengen

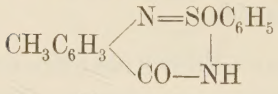
Benzolsulfon - m - amido - p - Toluylamids und Phosphorpentachlorid zusammengerieben und in einem Kolben im Oelbade auf 170° erhitzt, so verläuft die Wasserabspaltung in glatter Weise. Bei 60° schmilzt der Kolbeninhalt zusammen. Darauf steigert man die Temperatur und hält dieselbe einige Zeit bei 170°. Man lässt sodann erkalten, extrahirt den Kolbeninhalt mit heissem Benzol und lässt verdunsten. Es scheiden sich gelb gefärbte Nadeln aus, welche von der anhaftenden Mutterlauge durch Abpressen zwischen Fliesspapier befreit und zur Reinigung nochmals aus Benzol umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen Krystalle sind weiss und schmelzen bei 150° C. Sie sind S-haltig.

Analyse:

1. 0,2126 Gr. Substanz gaben 0,4799 Gr. Kohlensäure und 0,0959 Gr. Wasser, entsprechend 61,52% C und 4,83% H.

2. 0,0962 Gr. Substanz ergaben bei 21° C. und 754 Millim. Druck 8,8 cbcm. Stickstoff = 10,33% N.

Berechnet für: Gefunden:



			1.	2.	3.
C_{14}	= 168	= 61,76%	61,52	—	—
H_{12}	= 12	= 4,41 „	4,83	—	—
N_2	= 28	= 10,29 „	—	10,33	—
S	= 32	= 11,76 „	—	—	—
O_2	= 32	= 11,76 „	—	—	—
	274	= 99,98%			

Das Anhydrid ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Chloroform und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Es ist ferner leicht löslich

in verdünnten Alkalien. Aus diesen Lösungen kann es durch verdünnte Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt werden.

Salz des Anhydrids.

Das Kaliumsalz des Anhydrids erhält man durch Zusammenbringen molekularer Mengen des Anhydrobenzolsulfon-Homoanthranilamids mit alkoholischem Aetzkali. Das Salz scheidet sich sofort in weissen Nädelchen ab. Zur Darstellung des Silbersalzes wurde das reine Kaliumsalz in Wasser gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Es entsteht sofort ein käsiger Niederschlag, der sich beim Kochen als weisses Pulver absetzt.

Analyse des Silbersalzes.

0,26 Gr. des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,0734 metallisches Silber, entsprechend 28,32 %. Soll 28,42 % Ag.

Ferner gibt die wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit Salzlösungen von Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorür, Kupfersulfat und Platinchlorid Niederschläge.

Darstellung des m-nitro-para-Toluhydrazins.

Ich bereitete diesen Körper nach der von Bischler gegebenen Vorschrift zur Darstellung des o-Nitrophenylhydrazins.

Es war jedoch nöthig, einige Veränderungen anzubringen, sodass ich es nicht unterlassen will, die Darstellung hier ausführlich zu beschreiben:

10 Gr. Meta-nitro-p-Toluidin werden durch Erwärmen in 100 Gr. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Nitro-Toluidin zum grössten Theile aus. Die Lösung wird bei einer Temperatur, die nicht über 100° C. steigen soll, mit der berechneten Menge Natriumnitrit, gelöst in 35 Gr. Wasser, diazotirt. Die braun gewordene Flüssigkeit lässt man unter zeitweiligem Umrühren so lange bei Zimmer-Temperatur stehen, bis das auskrystallisirte salzsaure Nitro-Toluidin verschwunden ist. Zu der Diazolösung, welche unter 0° abzukühlen ist, wird eine ebenfalls auf 0° abgekühlte berechnete Menge Zinnchlorür in 100 Gr. Salzsäure gelöst hinzugefügt. Die Temperatur des Reactionsgemisches darf nicht über 0° steigen, da sich sonst unter Gas-Entwickelung und weiter gehender Zersetzung ein Körper bildet, welcher als Metanitrotoluol erkannt wurde.

Auch ein Ueberfluss von Zinnchlorür begünstigt die Bildung des Nitrotoluols.

Nachdem alles Zinnchlorür eingetragen, wird der dicke dunkelbraune Brei von der braunen Mutterlauge durch Absaugen befreit. Er erwies sich als das salzsaure Salz der Base, welches sehr unbeständig ist. Er wurde deshalb mit Salzsäure nachgewaschen und sofort in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Nach dem Filtriren wurde durch viel Salzsäure das salzsaure Salz aus der wässerigen Lösung in gelben Nadeln ausgeschieden. Die Krystalle dürfen nicht mit Wasser gewaschen werden, da sie sonst Dissociation erleiden und unter Rothfärbung trübe werden. Dementsprechend krystallisirt aus einer Lösung des neutralen Salzes in heissem Wasser, wenn man keine Salzsäure zusetzt, theilweise freie Base.

Beim Erhitzen über 80° entweicht Salzsäure, bei

110° vollständig. Diese leichte Zersetzbarkeit des Salzes liess keine Analyse zu.

Das abfiltrirte Salz wurde sofort in heissem Wasser gelöst und durch essigsaures Natron die freie Base gefällt. Sie scheidet sich quantitativ in voluminösen rothen Nädelchen aus. Man krystallisirt sie dann aus verdünntem Alkohol um, wobei man prachtvolle, mehrere Centimeter lange rothe glänzende Nadeln erhält. Der Körper schmilzt bei 113° C.

Stickstoffbestimmung.

0,1396 Gr. Substanz ergaben bei 21° C. und 754 Millim. Druck 51 cbcm. Stickstoff = 25,08 % N.

Berechnet auf:	Gefunden:
$CH_3C_6H_3\begin{matrix}NO_2\\NHNH_2\end{matrix}$	
25,15 % N	25,08 % N.

Es ist eine auffallende Erscheinung, dass sich die Nitro-Gruppe in dieser Base nicht reduciren lässt.

Natrium-Amalgam mit Essigsäure in alkoholischer Lösung bei niedriger und höherer Temperatur waren ohne Einwirkung. Zinkstaub und Essigsäure, ebenso Zinn- und Salzsäure reduciren den Körper zu Toluylendiamin.

Ohne Einwirkung zeigte sich auch Schwefelammonium. Es wurde daher dazu übergegangen, ein Phenylsulfonderivat des Hydrazins darzustellen, um dann dieses zu reduciren.

Benzolsulfonchlorid und m-Nitro-p-Toluhydrazin.

Meta-Nitro-p-Toluhydrazin wurde in möglichst wenig Benzol gelöst und die berechnete Menge Benzolsulfonchlorid hinzugefügt. Das Gemisch wird eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es scheidet sich das salzsaure Nitrotoluhydrazin aus.

Aus dem Filtrate krystallisirt in schön ausgebildeten gelben Blättchen ein Körper, welcher, nochmals aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 164 ° C. zeigt. Etwas höher tritt sofort Zersetzung ein. Die Stickstoff-Bestimmung charakterisirte ihn als das erwartete Benzolsulfon-Nitro-Toluhydrazin.

Stickstoff-Bestimmung.

0,1511 Gr. Substanz ergaben bei 16 ° C. und 754 Millim. Druck 18 cbcm. Stickstoff = 13,77 % N.

Berechnet auf:	Gefunden:
$CH_3C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NHNHSO_2C_6H_5\end{cases}$	
13,68 % N	13,77 %.

Die Hoffnung, diesen Körper durch Reduction in ein Triazin-Derivat überführen zu können, hat sich nicht erfüllt. Natriumamalgam und Essigsäure haben ebenso wie bei der Base gar nicht eingewirkt. Zinkstaub und Essigsäure spalten die Hydrazin-Gruppe.

Es konnte Diamin nachgewiesen werden. Zinn- und Salzsäure jedoch spalteten den Körper in seine Componenten unter gleichzeitiger Reduction des Benzolsulfons zu Benzolsulfhydrat.

Methylsulfonchlorid und m-Nitro-p-Toluhydrazin.

Zur Ueberführung in die Methylsulfon-Verbindung wurde das Nitro-Toluhydrazin wie bei dem vorhergehen-

den Körper in Benzol gelöst und die berechnete Menge Methylsulfonchlorid hinzugefügt.

Nach einstündigem Kochen wurde vom salzsauren Nitro-Toluhydrazin abfiltrirt. Beim Abkühlen der Benzollösung scheidet sich die Methylsulfon-Verbindung in glänzenden gelben Blättchen ab, welche bei 155—156° unter Zersetzung schmelzen. Alkohol, Benzol und Chloroform lösen den Körper leicht. An feuchter Luft längere Zeit aufbewahrt, zersetzt er sich unter Rothfärbung. Alle Reductionsmittel spalteten den Körper in seine ursprünglichen Bestandtheile.

Stickstoff-Bestimmung.

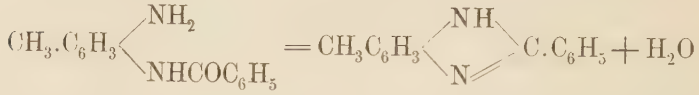
0,1637 Gr. Substanz ergaben 24 cbcm. Stickstoff bei 12° C. und 754,5 Millim. Druck = 17,26 % N.

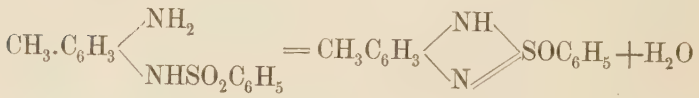
Berechnet auf:	Gefunden:
$CH_3C_6H_3\begin{matrix}NO_2\\NH—NHSO_2CH_3\end{matrix}$	
17,21	17,26.

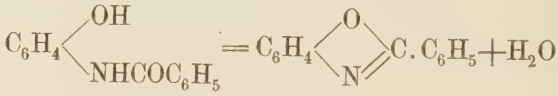
Versuche zur Darstellung von Anhydriden mit fünfgliedrigen Ringen.

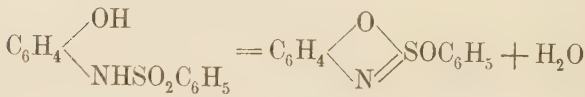
Da die Carbonsäureradicale enthaltenden o-Diamine und o-Amidophenole sehr leicht Anhydrobasen bilden, schien es nicht uninteressant zu sein, die Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf o-Diamine und o-Amidophenole zu studiren und zu prüfen, ob sich die Sulfonsäureverbindungen auch in solchen Derivaten analog verhalten.

Folgende Formeln mögen den Gedankengang veranschaulichen:



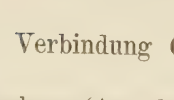






Das Benzoylanhydrotoluylendiamin entsteht schon bei der Reduction von Nitrobenzoyltoluidin. Reductionsversuche mit m. Nitro-p.-Benzolsulfontoluidin sind zwar von Lellmann, ohne zu einem Anhydrokörper zu gelangen, angestellt worden, es schien nicht aussichtslos, durch Anwendung anderer Mittel zum Ziele zu gelangen, sodass auch in dieser Richtung Versuche angestellt wurden.

Benzolsulfonchlorid und Toluylendiamin.

Die Verbindung  entsteht nach Hinsberg (Ann. 265. p. 190) bei der Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf das Toluylendiamin bei Gegenwart von Alkali; Blättchen, welche bei 178—179° schmelzen.

Durch unmittelbare Einwirkung von Carbonsäure-Anhydriden und Chloriden etc. auf o-Diamido-Verbindungen entstehen Anhydrokörper.

Ich operirte deshalb in diesem Sinne, indem ich ohne Alkali die beiden Componenten in molekularen Mengen auf einander einwirken liess. Die Einwirkung erfolgte jedoch nicht wie erwartet. Ich erhielt weder das Anhydrid noch das Monobenzolsulfon-Toluylendiamin, sondern immer das von Hinsberg beschriebene Diderivat.

Die Einwirkung beider Körper ist eine sehr starke. Das Gemisch verflüssigt sich zu einer schmierigen Masse, welche beim Erkalten fest wird. Nach längerem Stehen mit Wasser löst sich das Reactionsgemisch von den Gefässwandungen los. Der abgesaugte braune Körper wurde mit Wasser gewaschen und zur Reinigung in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrate krystallisiren schöne Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren schön weiss waren. Die Analyse bestätigte, dass der Körper nicht das Mono-, sondern das Disubstitutionsprodukt war.

Analyse des Dibenzolsulfon-o-Toluylendiamin.

1. 0,339 Gr. Substanz lieferten 0,702 Gr. Kohlensäure und 0,1362 Gr. Wasser, entsprechend 56,45 % C und 4,45 % H.

2. 0,2094 Gr. Substanz ergaben bei 19° C. und 753 Millim. Druck 13 cbcm. Stickstoff = 7,06 % N.

3. 0,2462 Gr. Substanz ergaben 0,2862 Gr. Bariumsulfat = 15,98 % S.

Berechnet auf:		Gefunden:		
$CH_3C_6H_3 \begin{cases} NHSO_2C_6H_5 \\ NHSO_2C_6H_5 \end{cases}$		1.	2.	3.
C_{19} = 228—56,71 %		56,45	—	—
H_{18} = 18— 4,47 „		4,45	—	—
N_2 = 28— 6,96 „		—	7,06	—
S_2 = 64—15,92 „		—	—	15,98
O_4 = 64—15,92 „		—	—	—
402—99,98 %				

Das im Waschwasser gelöste Chlorwasserstoffsalz des Diamins wurde neutralisirt und mit Aether das Diamin zurückgewonnen.

Das Dibenzolsulfon-o-Toluylendiamin bildet weisse Nadeln, welche bei 178 ° C. schmelzen.

In kaltem Wasser und Petroleumäther ist es so gut wie unlöslich, leichter dagegen in starkem heissen Alkohol und Aether. Ebenfalls löst es sich in verdünnten wässerigen Alkalien. Salze konnten jedoch nicht dargestellt werden.

Methylsulfonchlorid und o-Toluylendiamin.

Da die Einwirkung des Methylsulfonchlorids im Allgemeinen eine energischere ist, als die des Benzolsulfonchlorids, so war auch hier die Bildung des Diderivates zu erwarten.

Die Art und Weise der Darstellung dieses Dimethylsulfon-o-Toluylendiamin schliesst sich dem vorhin beschriebenen Körper genau an.

Er ist von weisser Farbe und schmilzt bei 174 ° C.

Der Körper löst sich in heissem Alkohol und Aether, auch etwas in heissem Wasser; er ist unlöslich in Ligroin und Benzol.

Analyse.

1. 0,3684 Gr. Substanz lieferten 0,5261 Gr. Kohlensäure und 0,178 Gr. Wasser, entsprechend 38,92 % C. und 5,34 % H.

2. 0,1916 Gr. Substanz ergaben bei 12° C. und 758 Millim. Druck 16,5 Cbm. Stickstoff = 10,29 % N.

3. 0,2427 Gr. Substanz ergaben 0,3773 Gr. Barium-sulfat = 22,98 % S.

Berechnet auf: $CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} NHSO_2CH_3 \\ NHSO_2CH_3 \end{matrix}$

		Gefunden: 1.	2.	3.
C_9	= 108—38,84 %	38,92	—	—
H_{14}	= 14— 5,03 „	5,34	—	—
N_2	= 28—10,07 „	—	10,29	—
S_2	= 64—23,02 „	—	—	22,98
O_4	= 64—23,02 „	—	—	—
	278—99,98 %			

Derivate von beiden beschriebenen Körpern konnten wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser, kaltem Alkohol und Aether nicht gewonnen werden.

Methylsulfonchlorid und Methyl-o-Phenylendiamin.

Da es nicht ausgeschlossen war, dass bei Anwendung eines Monoalkyldiamins die Bildung eines Disulfonderivates verhindert würde, so liess ich Methylsulfon-

chlorid auf das dem Toluylendiamin isomere Methyl-o-Phenylendiamin $C_6H_4\begin{cases}NHCH_3\\NH_2\end{cases}$ einwirken. Der letztere Körper wurde durch Reduction des Nitro-Körpers gewonnen und ist eine bei 250° C. siedende Flüssigkeit, welche in dünnen Schichten violett rot, in dicken dunkelrot erscheint.

Das Reactionsproduct wurde wie dasjenige der beiden vorher beschriebenen Körper behandelt.

Es krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln und schmilzt bei 159° C., löst sich etwas in heissem Benzol und Ligroin, besser in heissem Alkohol. In Wasser ist es unlöslich.

Aber auch hier hatte sich das Diderivat gebildet, wie eine Stickstoff-Bestimmung beweist:

0,2682 Gr. Substanz ergaben bei 18° C. und 757 Millim. Druck 23,3 cbcm. Stickstoff = 9,98% N.

Berechnet auf:	Gefunden:
$CH_3C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)SO_2CH_3\\NHSO_2CH_3\end{cases}$	
10% N.	9,98% N.

Darstellung des Monobenzolsulfon-o-Toluylendiamin.

Lässt man Alkylsulfonchlorid auf das Diamin in ätherischer Lösung in molekularen Mengen einwirken, so erhält man auch nur die Diproducte.

Wird jedoch o-Toluylendiamin in viel absolutem Aether gelöst, vorsichtig mit der Hälfte der molekularen Menge Benzolsulfonchlorids, ebenfalls in ätherischer Lösung, behandelt, so entsteht nur das Monoderivat. Nachdem

die ätherische Lösung des Benzolsulfonchlorids eingetragen ist, wird der Aether abdestillirt. Nach dem Erkalten behandelt man den erhärteten Rückstand mit Wasser. Nach längerer oder kürzerer Zeit ist fast Alles in Lösung gegangen. Aus dem Filtrat wird durch kohlensaures Alkali das Monobenzolsulfon-o-Toluylendiamin gefällt. Es wird in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach abermaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol hat es den constanten Schmelzpunkt von 142°.

Analyse.

1. 0,2576 Gr. Substanz gaben 0,5611 Gr. Kohlensäure und 0.1289 Gr. Wasser, entsprechend 59,39% C. und 5,56% N.

2. 0,1872 Gr. Substanz ergaben bei 19° C. und 754 Millim. Druck 17,8 cbcm. Stickstoff = 10,84% N.

3. 0,2124 Gr. Substanz gaben 0,1753 Gr. Bariumsulfat = 12,33% S.

Berechnet auf: $CH_3C_6H_3\begin{cases}NHSO_2C_6H_5\\NH_2\end{cases}$			Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{13}	= 156	= 59,54%	59,39	—	—
H_{14}	= 14	= 5,34 „	5,56	—	—
N_2	= 48	= 10,68 „	—	10,84	—
S_1	= 32	= 12,21 „	—	—	12,33
O_2	= 32	= 12,21 „	—	—	—
	282	= 99,98%			

Der Körper löst sich in verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren. Bei der Darstellung muss man diese beiden Eigenschaften berücksichtigen.

Darstellung des Monomethylsulfon-o-Toluylendiamin.

10 Gr. Toluylendiamin wurden in viel absolutem Aether gelöst und 4,6 Gr. Methylsulfonchlorid ebenfalls in ätherischer Lösung allmälig unter stetem Umschütteln hinzugefügt.

Darauf wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron wurde stark abgekühlt, wobei sich das Monomethylsulfon-o-Toluylendiamin ausscheidet. Am besten krystallisirt man dasselbe aus einer Mischung von Benzol und Ligroin um. Es schmilzt bei 105° und ist von weisser Farbe. Es hat ebenso wie das Benzolsulfon-o-Toluylendiamin einen sauren und einen basischen Charakter.

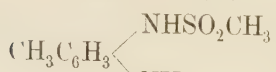
In den meisten Lösungsmitteln, auch in Wasser, ist es leicht löslich.

Analyse:

1. 0,0818 Gr. Substanz gaben 0,1246 Gr. Kohlensäure und 0,0451 Gr. Wasser, entsprechend 48,2% C und 6,11% H.

2. 0,1746 Gr. Substanz ergaben bei 15° C. und 751 Millim. Druck 21,2 cbcm. Stickstoff = 14,05% N.

3. 0,2213 Gr. Substanz gaben 0,2502 Gr. Bariumsulfat = 15,49% S.

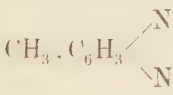


Berechnet auf:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_8 =	96 =	48%	48,20	—	—
H_{12} =	12 =	6 „	6,11	—	—
N_2 =	48 =	14 „	—	14,05	—
S_1 =	32 =	16 „	—	—	15,49
O_2 =	32 =	16 „	—	—	—
	220 =	100%			

Versuche zur Darstellung von Anhydriden des Monobenzolsulfon- und Monomethylsulfon-o-Toluylendiamins.

Alle wasserentziehenden Mittel, z. B, Phosphorpentachlorid und Phosphorpentoxyd, Erhitzen über den Schmelzpunkt, Auflösen in Alkalien und Fällen mit Salzsäure, wurden benutzt und auf die verschiedenste Art und Weise modifizirt, jedoch bei allen Versuchen erfolglos. Das Monomethylsulfon-o-Toluylendiamin wurde schon durch die schwächsten Mittel zerstört, während die Benzolsulfon-Verbindung durch Phosphorpentachlorid selbst beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt nicht angegriffen wurde.

Metanitro-p-Benzolsulfontoluidin



Diesen von Lellmann dargestellten Körper habe ich mit den verschiedensten Reductionsmitteln behandelt, um event. auf diesem Wege zum Anhydrokörper zu gelangen. Es wurden z. B. angewandt: Natriumamalgam in essigsaurer Lösung; Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung, Eisen- und Essigsäure, Zinn- und Salzsäure.

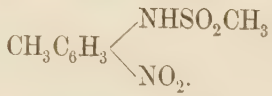
Ich habe jedoch auch nur wie Lellmann ein Metaamido-p-Benzolsulfon-Toluidin erhalten. Dieser Körper schmilzt bei 146°.

Da das von mir in dieser Arbeit schon beschriebene Monobenzolsulfon-o-Toluilendiamin bei 141—142° schmilzt, so scheint mir dieses ein isomeres zu sein, welches die Benzolsulfon-Gruppe zu der Methyl-Gruppe in der Meta-Stellung besitzt.

Nach den Angaben von Lellmann, welcher das Meta-Nitro-p-Benzolsulfon-Toluidin durch Erhitzen der Componenten in Benzollösung auf dem Wasserbade erhalten hat, habe ich trotz vieler Versuche den Körper nicht darstellen können. Erst bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120° bildete sich der Körper und war in Benzol gelöst, während das Chlorwasserstoffsalz des Nitro-Toluidins sich ausgeschieden hatte. Die Benzollösung wurde mit Ligroin bis zur Trübung versetzt, darauf auf dem Wasserbade erhitzt und erkalten gelassen.

Das Meta-Nitro-p-Benzolsulfon-Toluidin krystallisirt in braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 117,5°.

Meta-Nitro-p-Methylsulfon-Toluuidin



Seine Darstellungsweise weicht von der des Benzolsulfon-Derivates nicht ab. Es krystallisirt in braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 105°.

Stickstoffbestimmung.

0,1478 Gr. Substanz ergaben bei 15° C. und 765 Millim. Druck 15,2 cbcm. Stickstoff = 12,11% N.

Auf obige Formel berechnet 12,17%. Gef. 12,11%.

Durch Reduction dieses Körpers konnte auf keine Weise ein fassbares Product erhalten werden.

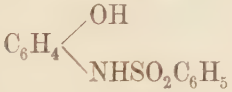
o-Amidophenol und Benzolsulfonchlorid.

o-Amidophenol wurde in Benzol gelöst und die berechnete Menge Benzolsulfonchlorid hinzugefügt. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Benzol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Der abgesaugte Körper wurde mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gekocht und aus dem Filtrat mit Wasser gefällt. Zur Reinigung wurde er dann noch aus Benzol umkrystallisirt. Er schmilzt bei 139° und krystallisirt in feinen gelblichweissen Nadeln.

Analyse:

1. 0,351 Gr. Substanz gaben 0,706 Gr. Kohlensäure und 0,1408 Gr. Wasser, entsprechend 57,54% C und 4,48% H.

2. 0,2912 Gr. Substanz ergaben bei 13° C. und 751 Millim. Druck 14 cbcm. Stickstoff = 5,61% N.



Berechnet auf:		Gefunden:
C	57,83%	57,54%
H	4,41 „	4,48 „
N	5,62 „	5,61 „

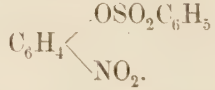
Das Benzolsulfon-o-Amidophenol gibt mit wässerigen Alkalien leicht Salze und liefert dann mit Quecksilberchlorid, Chlorbarium, Eisenchlorid, Bleiacetat und Kupferacetat verschieden gefärbte Niederschläge. Das Bariumsalz krystallisirt erst nach längerem Stehen aus der Lösung.

Wasserentziehenden Mitteln gegenüber bewies sich dieser Körper ebenso untauglich, als die Derivate der o-Diamine.

Ich habe daher von der Darstellung eines Methylsulfon-Derivats abgesehen.

Zur systematischen Durchführung dieser Versuche über die Anhydridbildung bei fünfgliederigen Ringen habe ich noch das o-Nitro-Phenol untersucht.

Benzolsulfon-o-Nitrophenyläther



Molekulare Mengen von Benzolsulfonchlorid und gepulvertem Nitro-Phenolkalium wirkten beim Zusammenbringen direct auf einander ein. Das gebildete Chlorkalium wurde durch Wasser entfernt und der schwachgelb gefärbte Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol in dicken Prismen erhalten, welche bei 70° schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

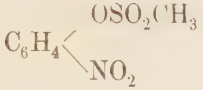
Die Analyse bestätigt die oben angegebene Zusammensetzung:

0.2386 Gr. Substanz ergaben bei 16° C. und 757 Millim. Druck 10,4 cbcm. Stickstoff = 5,05% N.

Berechnet: 5,01%. Gefunden: 5,05 % N.

Durch Schwefelammonium wurde der Körper nicht reducirt, während er durch Zinn- und Salzsäure in seine Componenten zerlegt wurde, unter gleichzeitiger Reduction des Benzolsulfons zu Benzolsulfhydrat.

Methylsulfon-o-Nitrophenyläther.



Die Verbindung wird analog der vorigen aus molekularen Mengen von Nitrophenolkalium und Methylsulfonchlorid dargestellt und auf dieselbe Weise gereinigt.

Sie krystallisirt aus Alkohol in ähnlichen, ebenfalls schwach gelb gefärbten Prismen, welche bei 89° schmelzen.

Analyse:

0,3306 Gr. Substanz ergaben bei 15° und 755 Millim. Druck 18,65 cbcm. Stickstoff = 6,53 % N.

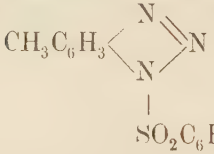
Berechnet: 6,45 %. Gefunden: 6,53 % N.

Durch Reductionsmittel, ja selbst durch die schwächsten, wurde dieser Körper in seine Componenten zerlegt.

Nach den Versuchen von Boesneck (Ber. 19. 1750), Nölting und Abt (Ber. 20. 2999) kann das o-Toluylendiamin auch dann, wenn ein Wasserstoffatom der Amid-Gruppen durch ein Carbonsäureradikal oder Alkyl ersetzt ist, in ein Azimid umgewandelt werden.

Da sich nun nach meinen Versuchen die Alkylsulfonsäure-Derivate der o-Diamine den Carbonsäure-Derivaten nicht analog verhalten, habe ich auch die Azimid-Bildung dieser Sulfonsäure-Derivate untersucht. Meine Erwartung, auf diesem Wege vielleicht zu einem Alkylsulfonsubstituirten o-Amido-p-Toluhydrazin zu gelangen, wurde nicht erfüllt.

Benzolsulfon-Azimidotoluol



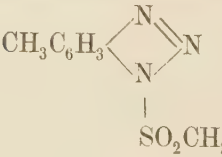
3 Gr. Benzolsulfon-o-Toluylendiamin wurde in stark verdünnter salzsäurehaltiger Lösung unter guter Kühlung mit der nöthigen Menge Natriumnitrit in kleine Portionen versetzt.

Das Azimid scheidet sich sofort aus. In allen Lösungsmitteln ist es leicht löslich und kann am Besten aus einer Lösung in Eisessig durch Zusatz von Wasser, in welchem es unlöslich ist, rein erhalten werden. Es schmilzt bei 106°.

Stickstoff-Bestimmung.

0,2048 Gr. Substanz ergaben bei 20° C. und 750 Millim. Druck 27,6 cbcm. Stickstoff =
15,11 %, berechnet 15,39 %.

Methylsulfon-Azimidotoluol



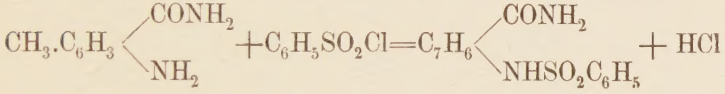
Da das Methylsulfon-o-Toluylendiamin in Wasser leicht löslich ist, konnte der Körper bequemer als der vorige gewonnen werden. Er schmilzt bei 125° und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nädelchen.

Stickstoff-Bestimmung.

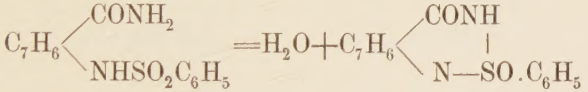
0,2281 Gr. Substanz ergaben bei 15° C. und 765 Millim. Druck 38,8 cbcm. Stickstoff =
20,00 % N berechnet 19,9 %.

Zusammenstellung der Resultate.

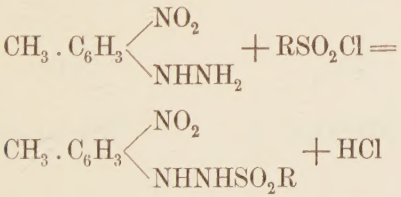
1. Homoanthranilamid geht mit Benzolsulfonchlorid eine Verbindung ein:



2. Dieses Benzolsulfon-Homoanthranilamid spaltet analog den von Weddige und Körner dargestellten Carbonsäurederivaten des o-Amidobenzamids Wasser ab:



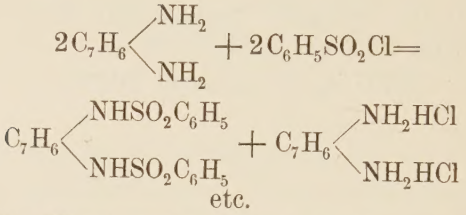
3. o-Nitro-Toluhydrazin geht mit Benzol- und Methylsulfon Verbindungen ein:



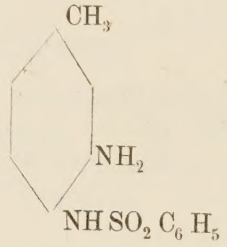
In diesen Derivaten kann die Nitro-Gruppe nicht reducirt werden.

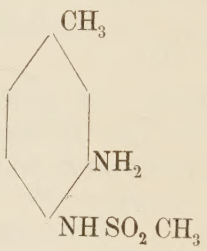
4. Bei der Einwirkung molekularer Mengen von Methylsulfonchlorid und Benzolsulfonchlorid auf o-Toluylendiamin und das isomere Methyl-o-Phenylendiamin

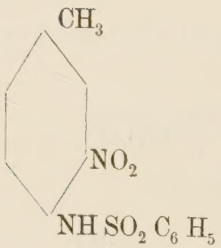
bildet sich auch ohne Alkali stets ein Disubstitutionsproduct:

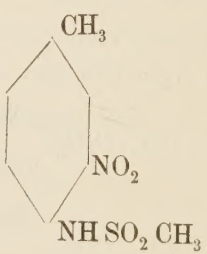


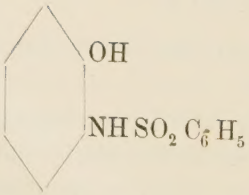
5. Die Monobenzolsulfon- und Monomethylsulfon-Verbindungen des o-Toluylendiamins, o-Nitrotoluidins, o-Amidophenols und des o-Nitrophenols lassen sich nicht in Anhydroproducte überführen.

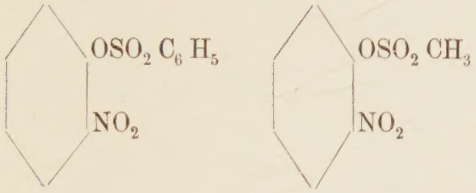
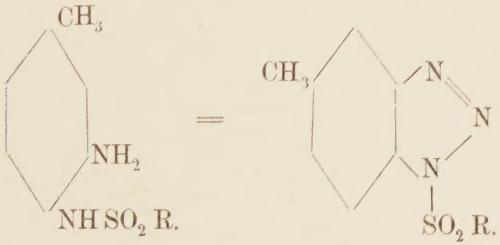












6. Alkylsulfon-o-Toluylendiamine gehen in saurer Lösung durch salpetrigsaures Natron in Alkylsulfonazimidotoluole über.